

Abstract attached



(200019)

特 許 願 24

50 4 30  
昭和 年 月 日

特許庁長官殿

テフネツザインセイブツ

1. 発明の名称 蓄熱材組成物

2. 発明者

住 所

アマガサキ シ マミ シ ミズ アサ ナカ ノ  
尼崎市南清水字中野80番地

ミツデン ケン キョウ ショ ナイ  
三菱電機株式会社 中央研究所内

氏 名

ムラ ヒロシ  
木村 寛 (ほか2名)

3. 特許出願人

住 所

郵便番号 100  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

名 称

(601) 三菱電機株式会社  
代表者 進 藤 貞 和

4. 代理人

住 所

郵便番号 100  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号  
三菱電機株式会社内

氏 名 (6699) 弁理士 葛 野 信 一

5. 添付書類の目録

(1) 明 細 書	1 通
(2) 図 面 状 況	1 通
(3) 委 任 状	1 通
(4) 出願審査請求書	1 通

10 枚綴

### 明 細 書

#### 1. 発明の名称

蓄熱材組成物

#### 2. 特許請求の範囲

硝酸リチウム3水塩 ( $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) を主成分とし、これに硝酸カルシウム4水塩 ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) および/または硝酸マグネシウム6水塩 ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) を添加してなる組成物であつて、硝酸リチウム3水塩と硝酸カルシウム4水塩との二元系相の場合の硝酸カルシウム4水塩の含量が45～55モル%であり、硝酸リチウム3水塩と硝酸マグネシウム6水塩との二元系相の場合の硝酸マグネシウム6水塩の含量が5～25モル%であり、硝酸リチウム3水塩と硝酸カルシウム4水塩と硝酸マグネシウム6水塩との三元系相の場合は硝酸カルシウム4水塩の含量が40～60モル%で硝酸マグネシウム6水塩の含量が5～20モル%であることを特徴とする蓄熱材組成物。

#### 3. 発明の詳細な説明

本発明は冷房用あるいはヒートポンプの熱源用

① 日本国特許庁

## 公開特許公報

① 特開昭 51-126980

④ 公開日 昭51. (1976) 11. 5

② 特願昭 50-52797

② 出願日 昭50. (1975) 4. 30

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

6917 4A  
7419 46  
6414 32

⑤ 日本分類

1319 B5  
68 D23  
67 K0

⑤ Int. Cl<sup>2</sup>

C09k 5/00//  
F25D 31/00  
F24J 3/00

としての実用価値ある蓄熱材に関するものである。

従来より冷房用蓄熱材としてパラフィン系炭化水素類であるテトラデカン ( $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ 、融点5℃) などが考えられていたが、この物質は熱伝導率が低く、融解熱もそれほど大きくないことなどから、最も通常用いられている水に取って代わるほどには至っていないのが現状である。また、結晶水をもつた無機化合物の中ではリン酸水素二カリウム6水塩 ( $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、融点14℃) が挙げられるが、この物質の過冷却防止法が完全に解決されたとはいえず実用化されるに至っていない。結晶水をもつた無機化合物の混合物の中には実用性の高いものが存するであろうことは充分予想されることではあるが、いかなる組合わせを選択するかは非常に困難な問題であるといえる。

本発明はこの問題を解決すべく提供されたものであつて、硝酸カルシウム4水塩 ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) と硝酸リチウム3水塩 ( $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) よりなる組成物であつて優れた冷房用蓄熱材としての特性を有するものである。

添付図面を参照して説明を行なえば、第1図は硝酸カルシウム4水塩と硝酸リチウム3水塩よりなる擬二元系相図であり、縦軸は温度(°C)、横軸は硝酸カルシウム4水塩のモル濃度(モル%)を示す。図中、鎖線bは固相線、実線aは液相線であり、aおよびb向線に囲まれた部分は通常、固液区間と呼ばれ固相と液相が共存する領域である。

この図面に示されるように硝酸リチウム3水塩を50モル%含む硝酸カルシウム4水塩(モル比1:1)は16°Cで融解を始め、17°Cで融解を完了する。固-液共存区間は僅かに1度であり、この混合物はあたかも単一の化合物であるかのように融解、凝固を繰り返す。また、かかる熱サイクルの繰り返しにおいても物質が分解したり不溶性物質を生じたりすることがなく、この点も実用化に際し利点に数えられる。なお、硝酸リチウム3水塩の含有量が45モル%以下あるいは55モル%以上の組成の混合物では固-液区間が5度以上となるだけでなく、固化しにくくなるなどの不都合が生じ実用化に適さなくなる。

相線であつて、a<sub>1</sub>およびb<sub>1</sub>は低温相(硝酸マグネシウム6水塩の含有量17モル%)の共存を示すための固相線および液相線である。

この第2図を参照しつつ説明すれば、硝酸マグネシウム6水塩を17モル%含む混合物は固-液区間が22~25°Cであり、25°Cを超えると融解を完了して全体が液体となり、また22°C以下になると完全に固体となる。硝酸マグネシウム6水塩の含量が17モル%より少ないと固-液区間は徐々に上昇して行き、ついには硝酸リチウム3水塩単独の融点30°Cに達する。一方、硝酸マグネシウム6水塩の含量が17モル%以上となると第2図にも示されるごとく22~25°Cに固-液区間をもつ相とは別個の高温相が徐々に増加する結果、使用温度域で利用し得る蓄熱材としての成分量が減少し、従つて、実用可能な混合物の組成域は硝酸マグネシウム6水塩にして1~25モル%の間にあるといえる。なお、硝酸マグネシウム6水塩の含量が17モル%の混合物の融解熱は1g当り56 cal以上で比重は約1.5であることから、

硝酸リチウム3水塩を50モル%含む混合物の融解熱は1g当り30 cal以上であり、比重が1.6以上であることから本組成物1cc当りの融解熱は48 cal以上となり、優れた蓄熱能力を有するものである。このように、融解熱が単位重量当りだけでなく、単位体積当りも大きいことは蓄熱槽の容量など装置面での省資材を意味し、実用化に大きな波及効果を及ぼすものである。さらに、この混合物の重量比率は単価の安い硝酸カルシウム4水塩が全体の約 $\frac{2}{3}$ を占めることから安価に提供できるなどの利点も有する。

本発明はさらに硝酸リチウム3水塩と硝酸マグネシウム6水塩( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )との特定混合比の組成物を優れた冷房用蓄熱材として提供するものである。

すなわち、添付第2図はその硝酸リチウム3水塩と硝酸マグネシウム6水塩よりなる擬二元系相図を示すものであるが、図中、縦軸に温度(°C)、横軸に硝酸マグネシウム6水塩のモル濃度(モル%)をとつている。鎖線bは固相線、実線aは液相線であり、a<sub>1</sub>およびb<sub>1</sub>は低温相(硝酸リチウム3水塩の含有量17モル%)の共存を示すための固相線および液相線である。この第2図を参照しつつ説明すれば、硝酸リチウム3水塩を17モル%含む混合物は固-液区間が22~25°Cであり、25°Cを超えると融解を完了して全体が液体となり、また22°C以下になると完全に固体となる。硝酸リチウム3水塩の含量が17モル%より少ないと固-液区間は徐々に上昇して行き、ついには硝酸リチウム3水塩単独の融点30°Cに達する。一方、硝酸リチウム3水塩の含量が17モル%以上となると第2図にも示されるごとく22~25°Cに固-液区間をもつ相とは別個の高温相が徐々に増加する結果、使用温度域で利用し得る蓄熱材としての成分量が減少し、従つて、実用可能な混合物の組成域は硝酸リチウム3水塩にして1~25モル%の間にあるといえる。なお、硝酸リチウム3水塩の含量が17モル%の混合物の融解熱は1g当り56 cal以上で比重は約1.5であることから、1cc当りの融解熱は84 cal以上となる。また、硝酸リチウム3水塩の含量が1~17モル%の間においては融解熱は硝酸リチウム3水塩単独時の63 cal/gから56 cal/gまで単調に減少する。そして、硝酸リチウム3水塩を17モル%含む混合物は、これを重量に換算するを約30重量%となり、この組成物の価格は硝酸リチウム3水塩単体に比して約7割程度の安価なものになる。過冷却は水晶石( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )を用いることにより容易に防止することができ、しかも熱サイクルを何回繰り返しても沉澱物を生じたり変質することがなく、融液は粘度が低いので結晶成長速度も大きく、且つ、融液が中酸で腐蝕性が少ないなどの数多くの利点を挙げることができる。また、融点が20°C附近にあることは冬期の太陽エネルギー利用にも実用化される期待が大きく、将来性に富む蓄熱材であるといえる。

そして、本発明は前述した三成分を一定比率で同時に混合させた蓄熱材をも提供するものである。すなわち、硝酸リチウム3水塩に硝酸カルシウム

ム4水塩を35～55モル多および硝酸マグネシウム6水塩を5～15モル多同時に加えると融解温度区間が若干低下し、冷房用蓄熱材組成物として、これ又使れたものであることが見いだされた。例えば、下記に硝酸リチウム3水塩、硝酸カルシウム4水塩および硝酸マグネシウム6水塩の三元系における融解温度を表示するが、これら三元系混合体も硝酸リチウム3水塩と硝酸カルシウム4水塩1：1モル比のものと融解熱がほとんど変わらないものであることが明らかである。

表

試料	含有量 (モル多)			固液共存区間 (°C)
	$\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
1	50	40	10	126-13.7
2	40	50	10	122-14.6

上表の三元系混合物は特に過冷却が激れやすい特徴を有する。

以下に本発明の実施例をあげる。

#### 実施例 1.

硝酸リチウム3水塩491.96gに硝酸マグネシウム6水塩256.4g(80：20モル多)を混合、融解して蓄熱槽に入れる。実施例1と同様に水晶石を過冷却防止材として加える。

#### 実施例 6

硝酸リチウム3水塩33.9gに硝酸カルシウム4水塩52.0gおよび硝酸マグネシウム6水塩14.1g(50：40：10モル多)を混合し蓄熱槽に入れる。その際、過冷却防止材として水酸化ストロンチウム8水塩および水晶石をおのの0.05重量多加える。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は硝酸リチウム3水塩-硝酸カルシウム4水塩の擬二元系相図、第2図は硝酸リチウム3水塩-硝酸マグネシウム6水塩の擬二元系相図である。

硝酸カルシウム4水塩236.15gに硝酸リチウム3水塩を122.99gすなわち両成分を50モル多の割合で混合し、融解した後蓄熱槽に入れる。その際過冷却防止材として水酸化ストロンチウム8水塩 $[\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ を0.01重量多加える。

#### 実施例 2

実施例1の蓄熱材を使用するに当り過冷却防止材として水酸化バリウム8水塩 $[\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ 0.05重量多加える。

#### 実施例 3

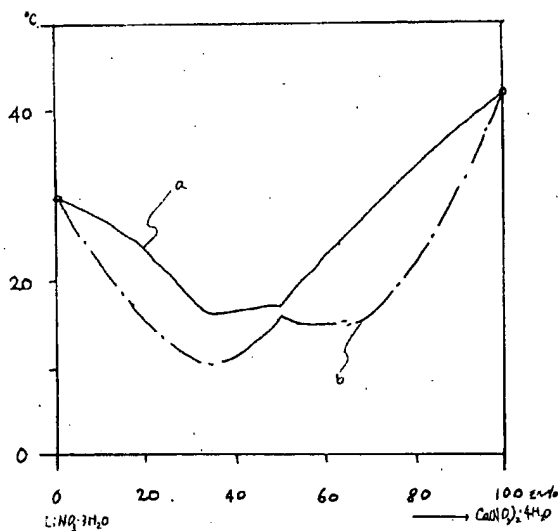
実施例1の蓄熱材を使用するに当り過冷却防止材として水晶石 $(\text{Na}_3\text{AlF}_6)$ 0.01重量多と水酸化ストロンチウム8水塩0.01重量多を加える。

#### 実施例 4

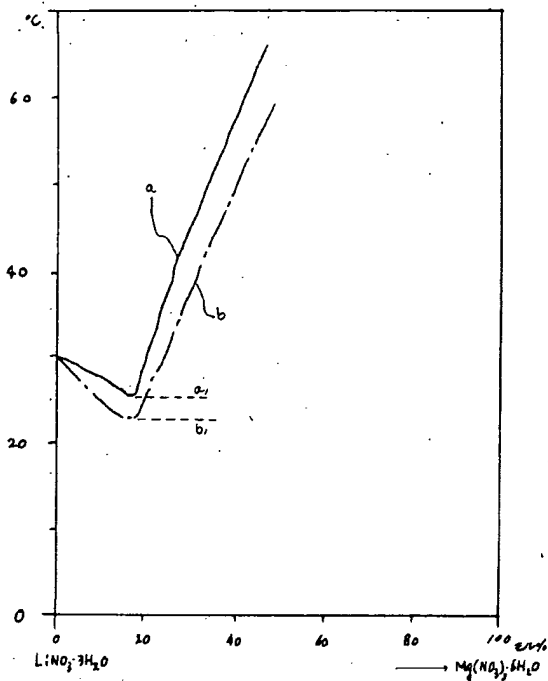
硝酸リチウム3水塩110.69gに硝酸マグネシウム6水塩256.4g(90：10モル多)を加えて混合、融解した後1mm角程度の水晶石0.1重量多を過冷却防止材として加える。

#### 実施例 5

第 1 図



第 2 図



## 6. 前記以外の発明者

住所 アサヒケリミナミミズアサヒケリ  
尾崎市南清水字中野80番地  
ミツデンエレクトロニクス株式会社 中央研究所内

氏名 ム トウ カツ トシ  
武 藤 勝 俊

住所 同上

氏名 カ イ ジュン ジ ロウ  
甲 斐 爵 二 郎

手続補正書(自発)

昭和51年2月16日

特許庁長官殿

1. 事件の表示 特願昭 50-52797号

2. 発明の名称  
蓄熱材組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
住所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号  
名称(601) 三菱電機株式会社  
代表者 進 藤 貞 和

4. 代理人  
住所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号  
氏名(6699) 三菱電機株式会社内  
弁理士 葛 野 信 一

5. 補正命令の日付: なし(自発補正)

6. 補正により増加する発明の数: 増減なし

7. 補正の対象: 明細書の発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容

(1) 明細書才5頁、才6行目に、

「区間が22～」とあるのを、「区間の温度  
が22～」に訂正する。

(2) 明細書才5頁、才9行目から才10行目に  
かけて、「固-液区間は」とあるのを、「固-液  
区間の温度は」に訂正する。

(3) 明細書才6頁、才7行目に、

「を約30重量%」とあるのを、「と約30  
重量%」に訂正する。

(代理人 弁理士 葛野 信一)

**End of Result Set**

Generate Collection

Print

L9: Entry 2 of 2

File: DWPI

Nov 5, 1976

DERWENT-ACC-NO: 1976-95332X

DERWENT-WEEK: 200300

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Heat regenerating compsn. used for cooler or heat pump - comprises calcium nitrate tetrahydrate and or magnesium nitrate hexahydrate mixed with lithium nitrate trihydrate

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

MITSUBISHI ELECTRIC CORP

CODE

MITQ

PRIORITY-DATA: 1975JP-0052797 (April 30, 1975)

Search Selected

Search ALL

Clear

PATENT-FAMILY:

	PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/>	JP 51126980 A	November 5, 1976		000	
<input type="checkbox"/>	JP 82029503 B	June 23, 1982		000	

INT-CL (IPC): C09K 5/00; F24J 3/00; F25D 31/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 51126980A

BASIC-ABSTRACT:

The compsn. comprises  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mixed with 45-55 mole %  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 5-25 mole %  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , or a mixt. of 40-60 mol. %  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and 5-60 mole %  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . The composite is melted at low temp., such as 17 degrees C. As a result there is little solid phase present at room temp.

TITLE-TERMS: HEAT REGENERATE COMPOSITION COOLING HEAT PUMP COMPRISE CALCIUM NITRATE MAGNESIUM NITRATE MIX LITHIUM NITRATE

DERWENT-CLASS: E33 E34 G04 Q74 Q75

CPI-CODES: E33-G; E34-B; E34-D03; G04-B01;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

A103 A940 C730 C108 C307 C803 C802 C807 C804 C801  
C510 A137 A155 Q335 Q337 Q434 Q609 M782 R032 R035  
R036 R023 R024 R004 M411 M902

Chemical Indexing M3 \*02\*

Fragmentation Code

A940 C730 C108 C307 C803 C802 C807 C804 C801 C510  
A212 A220 Q335 Q337 Q434 Q609 M782 R032 R035 R036  
R023 R024 R004 M411 M902